

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

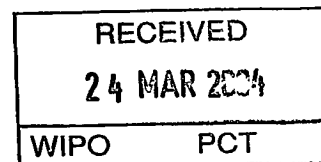
申 请 日： 2003.10.10
申 请 号： 2003101001164

申 请 类 别： 发明

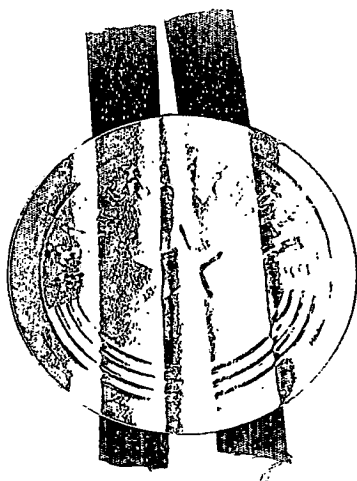
发明创造名称： 一种拟除虫菊酯化合物中间体的制备方法

申 请 人： 江苏扬农化工股份有限公司

发明人或设计人： 王东朝、姜友法



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



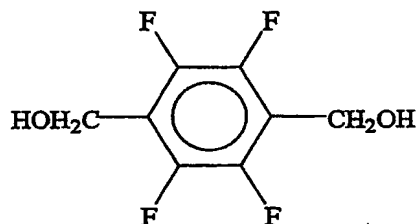
中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

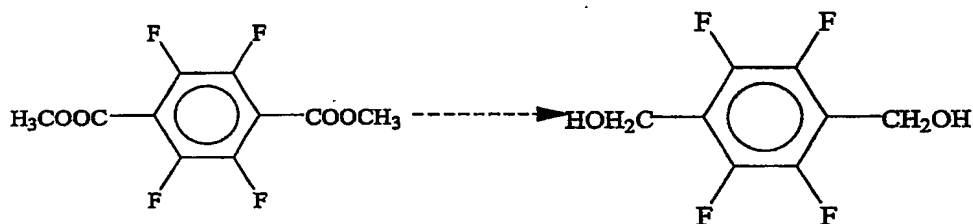
2004 年 3 月 1 日

权 利 要 求 书

- 1、一种拟除虫菊酯的中间体，其化学名称为：2,3,5,6-四氟对苯二醇，简称四氟对苯二醇，结构式为



的制备方法，其特征在于以四氟对苯二甲酸甲酯原料，经过还原反应制备四氟对苯二甲醇，其工艺路线如下：



2. 按照权利要求书（1）所述，还原方法包括硼氢化钾、硼氢化钠、氢化铝锂等还原剂还原以及催化加氢还原。
3. 按照权利要求书（1）所述的方法，其特征在于使用还原剂还原所用的溶剂包括醇类如甲醇、乙醇等，醚类如乙二醇二甲醚、乙醚、四氢呋喃等
4. 按照权利要求书（1）所述，其特征在于使用还原剂还原的反应温度为30-120℃。
5. 按照权利要求书（1）所述的方法，其特征在于催化加氢还原所用的催化剂包括钨碳、镍以及铜铬合金等，催化剂的用量为四氟对苯二甲酸甲酯的0.1%-2%。
6. 按照权利要求书（1）所述的方法，其特征在于催化加氢所用的溶剂包括醇类如甲醇、乙醇、异丙醇等，酯类如乙酸乙酯、甲酸乙酯。

说明书

一种拟除虫菊酯化合物中间体的制备方法

技术领域

本发明涉及一种拟除虫菊酯中间体的制备方法。

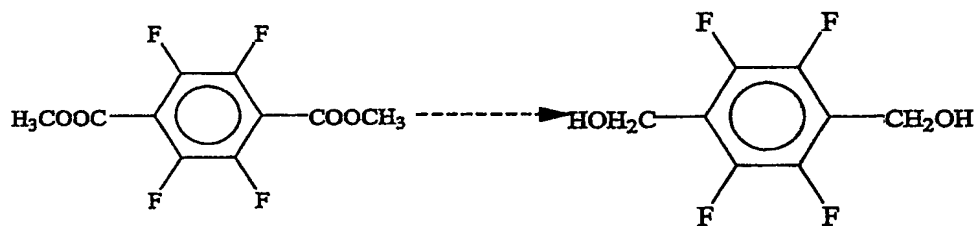
背景技术

拟除虫菊酯是一类模拟天然除虫菊花结构而人工合成的杀虫剂，其具有高效、低毒、低残留、环境兼容性好的特点，是目前国际农药界所倡导开发的一类化合物。七氟苯菊酯就是其中一种，它是第一个可用作土壤杀虫剂的拟除虫菊酯，对鞘翅目、鳞翅目和双翅目昆虫高效。四氟对甲基苄醇就是合成七氟苯菊酯的重要中间体，该中间体的合成途径很多，但存在着质量差、收率低、工业化安全可靠性的问题。如何寻找到一条质量、收率均高的合成路线，是很多农药合成公司所追寻的。

发明内容

本发明的方法，正是为了解决上述存在的问题，提出的新方法，该方法具有工艺路线简洁、生产成本低、质量高、工业化可靠等特点。

本发明方法的工艺路线是



采用的合成过程如下

1. 还原剂还原：

在一只四口烧瓶中，按一定比例投入溶剂和还原剂，该溶剂包括醇类如甲醇、乙醇、异丙醇等，醚类如乙二醇二甲醚、乙醚、四氢呋喃等，还原剂包括硼氢化钾、硼氢化钠、氢化锂铝等，溶剂与还原剂的重量投料比可在 1~30: 1

之间，其中以 5~15:1 为宜，升温至一定温度，温度范围为 30~120℃，保温 1 小时后，投入四氟对甲苯二甲酸甲酯，继续在上述温度下反应 5 小时降温，用 30% 盐酸水解，再用合适的溶剂如：氯仿、四氯化碳、甲基异丁基酮等萃取，油层脱溶，得四氟对苯二甲醇，含量为 97.4%，收率为 81.2%。

2 加氢还原

在一只高压釜中按一定比例投入溶剂，加氢催化剂和四氟对甲苯二甲酯，所用溶剂可包括醇类如甲醇、乙醇、异丙醇等，酯类如乙酸乙酯、甲酸乙酯等。催化剂包括活性钯、活性镍以及铜铬合金等，升温至 60~80℃。在 30~50atm 的压力下通入氢气，待无明显吸收后，降温抽滤滤去 Pd/c，滤液负压脱溶得四氟对苯二甲醇，含量为 97.5%，收率为 79.5%。

本发明的工艺路线，具有以下特点：

- 1、工艺路线安全可靠，与其他一些工艺路线相比，该工艺路线反应易于控制，易实现工业化生产。
- 2、质量高、副反应少，该工艺路线能得到 97% 以上的中间体，反应容易控制、副反应少。
- 3、三废少，采用该工艺路线废水量少、废渣、废气易于处理，工业化时在三废处理上投资可大规模减少。

具体实施方式

实施例一。

在一只 2000ml 的四口烧瓶中，投入甲醇 500ml，硼氢化钠 37g，升温至 50℃，保温 1 小时后，投入四氟对甲苯二甲酸甲酯 266g，继续在 50℃ 的温度下反应 5 小时，降温至室温，用 30% 盐酸 300ml 水解，再用 500ml 四氯化碳萃取，减压脱去四氯化碳后得到白色固体四氟对苯二甲醇 173g，含量为 97.7%，收率为 80.5%。

实施例二

在一只 2000ml 的四口烧瓶中，投入乙醇 500ml，硼氢化钾 54g，升温至 50

℃，保温 1 小时后，投入四氟对甲苯二甲酸甲酯 266g，继续在 50℃ 的温度下反应 5 小时，降温至室温，用 30% 盐酸 300ml 水解，再用 500ml 四氯化碳萃取，减压脱去四氯化碳后得到四氟对苯二甲醇 172.0g，含量为 93.4%，收率为 76.5%

实施例三

过程如（例一）所述，甲醇投 37ml，四氟对苯二甲醇的含量为 88.1%，收率为 76%

实施例四。

在一只 1000ml 的高压釜中加入四氟对甲苯二甲酸甲酯 133g，活性钯 1.33g，甲醇 500ml，在 60~70℃ 的温度条件下通氢气加氢还原，压力条件为 35atm。待无明显的吸收后，降温至室温，然后抽滤滤去 Pd/c，滤液负压脱溶，得白色的固体四氟对苯二甲醇 85.6g，含量为 97.5%，收率为 79.5%。

实施例五

过程如（例四）所述，催化剂用雷尼镍 1.33g，四氟对苯二甲醇的含量为 97.8%，收率为 80.7%